Ueber

Oxazoline und Thiazoline

und

eine neue Darstellungsweise der letzteren.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 11. März 1893

von

Alfred Salomon

aus Tiegenhof, Westpreussen.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. LUDWIG MICHAELIS.
Herr Drd. phil. PAUL BRUCK.
Herr Rechtsanwalt ADOLF HEYMANN.

Berlin 1893.

Druck von J. L. Fernbach, Friedrichstr. 87.

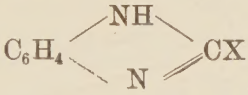
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0034

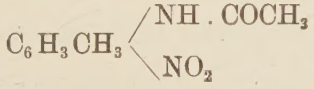
Einleitung.

Die Oxazoline und Thiazoline sind ihrer chemischen Natur nach in jene grosse Klasse organischer Verbindungen zu zählen, welche nach dem Schema

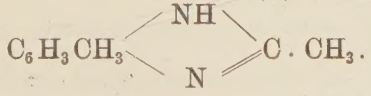


zusammengesetzt und von Hübner „Anhydrobasen" genannt worden sind.

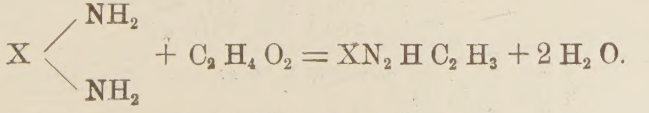
Neben diesem Forscher haben sich um die Darstellung und Untersuchung der Anhydrobasen vor allem Hobrecker und Ladenburg verdient gemacht. Hobrecker[1]) stellte die Anhydrobasen aus Säurenitraniliden durch Reduktion und gleichzeitige Wasserabspaltung dar. So gewann er aus dem Nitracetamidotoluol



das Aethenyltoluylendiamin

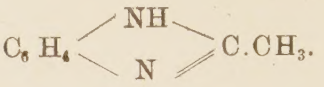


Ladenburg[2]) fand, dass derartige Kondensationen unter Wasserabspaltung leicht beim Kochen von o-Diaminen mit organischen Säuren eintreten:



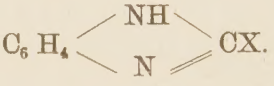
[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. V, 920.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI, 677.

Auf diese Weise erhielt er das Aethenylphenylendiamin



Nach der von Hobrecker angegebenen Bildungsweise stellten Hübner und seine Schüler[3]) eine Reihe von Anhydrobasen dar, während Ladenburg's Reaktion Wundt[4]) zu ähnlichen Versuchen veranlasste, deren Resultat wiederum eine Anzahl neuer Anhydrobasen war.

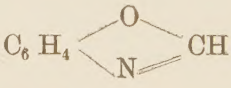
Alle diese Verbindungen entsprechen völlig dem von Hübner aufgestellten Schema



Bald darauf gelangte man zu Anhydrobasen, die statt der Imidgruppe Sauerstoff oder Schwefel enthalten.

Ladenburg[5]) gewann, indem er statt der o-Diamine bei der oben erwähnten Reaktion o-Amidophenole in Anwendung brachte, sauerstoffhaltige Anhydrobasen, z. B. das

Methenylamidophenol oder Benzoxazol



und Hofmann[6]) stellte zuerst schwefelhaltige Anhydrobasen auf verschiedene Weisen dar:

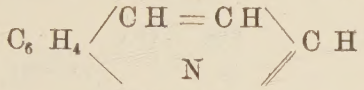
1. Durch Reduktion des Chlorphenylsenföls[6]), eines Körpers, der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl entsteht;
2. durch Erhitzen von Phenylbenzamid mit Schwefel[7]) und
3. nach Ladenburg's Reaktion, als er o-Amidothiophenole statt der o-Amidophenole auf organische Säuren wirken liess.[8])

---

[3]) Hübner u. Retschy, Ber. VI, 695.
„ u. Stöver, Ber. VII, 463.
„ u. Rudolf, Ber. VIII, 471.
[4]) Ber. XI, 828.
[5]) Ber. IX, 1524 und Ber. X, 1123.
[6]) Ber. XII, 1126.
[7]) Ber. XII, 2359 und Ber. XIII, 1223.
[8]) Ber. XIII, 8.

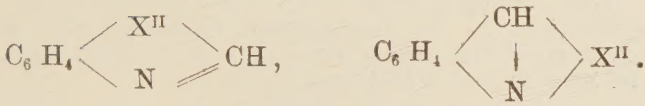
Hofmann[9]) wies ferner darauf hin, dass man die Anhydrobasen als Chinolin auffassen kann, in welchem eine doppelte Methingruppe (CH : CH) des Pyridinrings durch Schwefel ersetzt ist. Statt des Schwefels können nun auch andere zweiwertige Elemente oder Radikale, wie O, Se, NH eingetreten sein.

Hierbei werden je nach der Stellung der ersetzenden Gruppen zum Stickstoff zwei Reihen von Verbindungen entstehen:



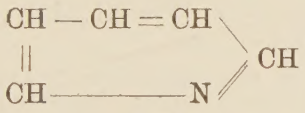
Chinolin.

I. II.



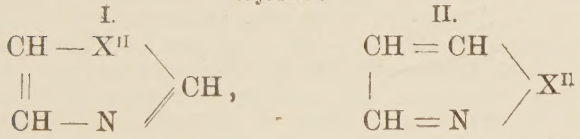
Die dem Typus I entsprechenden Verbindnngen bezeichnet man als „echte", die anderen als „Iso"-Verbindungen.

In ganz analoger Weise kann man sich nun auch aus dem Pyridin ähnliche Anhydrobasen abgeleitet denken:



Pyridin.

I. II.



„echte" „Iso"-Verbindungen.

In der That sind denn auch Körper dieser Art zahlreich dargestellt worden.

Nach dem Vorgange von Hantzsch nennt man nun alle die bisher erwähnten Verbindungen Azole (Imidazole, Oxazole, Thiazole), und zwar bezeichnet man die vom Chinolin abzuleitenden als „aromatische", die anderen als „aliphatische Azole".

Die an erster Stelle besprochenen Verbindungen sind demnach aromatische Azole.

Zu den aliphatischen Azolen sind die von Wohl und Marckwald[10]) durch Kondensation von Amidoacetal mit Senfölen erhaltenen Verbindungen zu rechnen, ferner, wie dieselben Untersuchungen gelehrt haben, auch die zahlreichen Abkömmlinge des Glyoxalins.

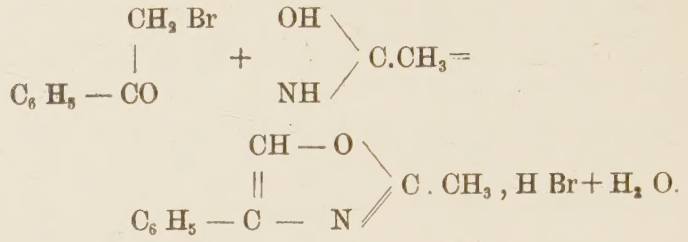
Aliphatische Azole entstehen allgemein durch Einwirkung von Säureamiden auf α-halogenisierte Aldehyde oder Ketone.

---

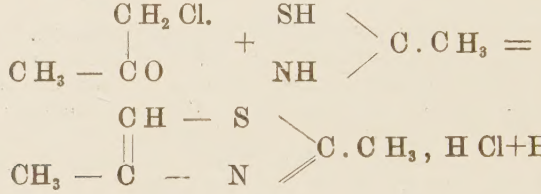
[9]) Ber. XX, 2262.

[10]) A. Wohl u. W Marckwald, Ber. XII, 568 u. 1353.

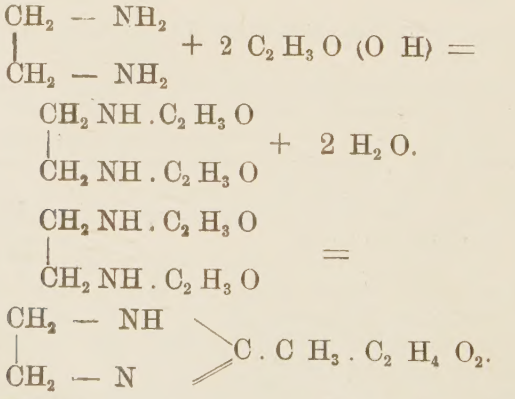
So erhielt L e w y[11]) aus Acetamid und Monobromacetophenon eine Anhydrobase, die H a n t z s c h später als Phenylmethyloxazol erkannte[12]):



Ganz analog gelangte H a n t z s c h[13]) bei Anwendung von Thiamiden zu den aliphatischen Thiazolen Aus Monochloraceton und Thiacetamid erhielt er z. B. das (α-μ) Dimethylthiazol nach folgender Gleichung:



Wenn nun in den aliphatischen Azolen eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome durch Addition zweier Atome Wasserstoff in eine einfache übergeführt wird, so entstehen die Azoline (Imidazoline, Oxazoline, Thiazoline). Die Imidazoline sind zuerst von H o f m a n n[14]) bei der Einwirkung der fetten Diamine auf Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Er erhielt bei Anwendung von Aethylendiamin zunächst die Acetylverbindung, die sich beim Erhitzen in das essigsaure μ-Methylimidazolin umlagerte:



11) Ber. XXI, 924 u. 2192.
12) Ber. XXI, 942.
13) L i e b i g's Ann. 250, 257.
14) Ber. XXI, 2332.

Oxazoline und Thiazoline sind zuerst von Gabriel[15]) dargestellt und in Gemeinschaft mit Heymann[16]) näher untersucht worden.

Durch die Umwandlung bromalkylierter Harnstoffe in bromwasserstoffsaure Salze von Alkylenpseudoharnstoffen[17]) nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br. \\ | \\ CH_2\,.\,NH\,.\,CO\,NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CH_2\,N \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup\!\!\!\!\diagup \end{array} C\,N\,H_2\,,\,H\,Br\,,$$

wurde Gabriel veranlasst zu prüfen, ob nicht auch andere Derivate bromierter Amine, welche den Komplex

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,CO\,. \end{array}$$

enthalten, sich unter Ringbildung umlagern würden Er hoffte, bei Anwendung von Säurederivaten bromierter Amine zu den in μ-substituierten Oxazolinen zu gelangen:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,.\,CO\,X \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup\!\!\!\!\diagup \end{array} C\,X\,,\,H\,Br.$$

Er prüfte zunächst die Einwirkung von β-Bromäthylamin auf Essigsäureanhydrid und auf Benzoylchlorid.[18])

Der erste Versuch ergab, dass aus dem (übrigens nicht isolierten) Bromäthylacetamid in der That eine Oxazolinbase, das erwartete μ-Methyloxazolin

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup\!\!\!\!\diagup \end{array} C\,.\,C\,H_3$$

entstand.

Beim zweiten Versuch erhielt Gabriel das β-Bromäthylbenzamid

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,.\,C\,O\,.\,C_6\,H_5 \end{array}$$

als festen weissen Körper. Es gelang jedoch auf keine Weise, hieraus das Oxazolin zu bereiten.

Beide Verbindungen zeigten die Fähigkeit, beim Eindampfen ihrer Lösung die Elemente des Wassers zu addieren.

---

15) Ber. XXII, 2220.
16) Ber. XXIII, 157; Ber. XXIII, 2493.
17) Ber. XXII, 1139.
18) Ber. XXII, 2220.

Gabriel[19]) sprach die entstehenden neuen Körper als Oxyverbindungen an und nannte sie demnach

Oxäthylacetamid

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, OH \\ | \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{array}$$

und Oxäthylbenzamid

$$\begin{array}{l} CH_2\, OH \\ | \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, C_6\, H_5. \end{array}$$

Diese Auffassung stellte sich jedoch später als irrig[20]) heraus.

Im Anschluss an diese Untersuchungen stellte nun Hirsch[21]) durch Einwirkung von β-Brompropylaminbromhydrat auf Benzoylchlorid das

β-Brompropylbenzamid

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C\,H\,Br \\ | \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, C_6\, H_5 \end{array}$$ dar,

und hieraus durch Kochen mit Wasser das Wasseradditionsprodukt, das er nach dem Vorgange Gabriels

β-Oxypropylbenzamid

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, CH\,(OH) \\ | \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, C_6\, H_5 \end{array}$$

nannte. Alle Versuche, vom β-Brompropylbenzamid zu einem Oxazolin zu gelangen, scheiterten wiederum.

Einige Monate später nahmen Gabriel und Heymann Versuche zur Darstellung von Oxazolinen wieder auf[22]) und zwar mit wesentlich günstigerem Erfolge. Jetzt gelang es, aus dem μ-Bromäthylbenzamid und aus dem von Hirsch[23]) beschriebenen β-Brompropylbenzamid durch geeignete Behandlung die entsprechenden Oxazoline zu erhalten; demnach das

μ-Phenyloxazolin

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \qquad \diagdown \\ CH_2 - N \qquad C \,.\, C_6\, H_5 \end{array}$$

und das μ-Methylphenyloxazolin

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - O \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CH_2 - N \qquad\quad C \,.\, C_6\, H_5. \end{array}$$

---

[19]) loc. cit

[20]) Gabriel u. Heymann, Ber. XXIII, 2493.

[21]) Ber. XXIII, 969.

[22]) Ber. XXIII, 2493.

[23]) Ber. XXIII, 969.

Die Reaktion zur Gewinnung z. B. des Phenyloxazolins verläuft wie folgt:

Durch Einwirkung von Bromäthylamin auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali entsteht zunächst das β-Bromäthylbenzamid nach folgender Gleichuug:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH_2 \end{array} + C_6\,H_5\,CO\,Cl + H\,K\,O =$$

$$K\,Cl + H_2\,O + \begin{array}{l} C\,H_2\,Br \\ | \\ C\,H_2\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5\,; \end{array}$$

und aus diesem durch Kochen mit Alkali die freie Oxazolinbase:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5 \end{array} + K\,O\,H =$$

$$K\,Br. + H_2\,O + \begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \Big\rangle C\,.\,C_6\,H_5.$$

Dieselbe Abhandlung[24]) brachte auch über die Konstitution derjenigen Verbindungen Aufklärung, die durch Addition eines Moleküls Wasser aus dem Bromäthylbenzamid und β-Brompropylbenzamid entstanden waren, und die man bisher als Oxyverbindungen angesprochen hatte. Die fraglichen Verbindungen enstehen auch direkt aus dem Oxazolin durch Aufnahme von Wasser. Die Reaktion wird sich demnach wie folgt vollzogen haben:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \Big\rangle C\,.\,C_6\,H_5 + H_2\,O =$$

I. II.

$$\begin{array}{l} C\,H_2\,O\,H \\ | \\ CH_2\,NH\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2\,O - CO.C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2\,N\,H_2 \end{array}$$

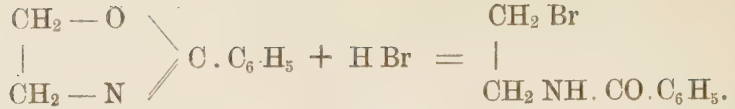
Oxäthylbenzamid Amidoäthylbenzoat.

Das Verhalten des Produktes deutete auf Formel II.

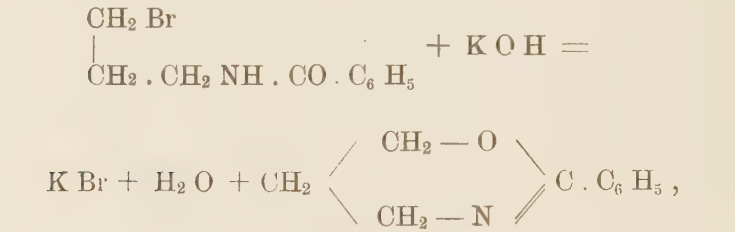
Dampft man die Oxazoline mit überschüssiger Brom- bezw. Chlorwasserstoffsäure ein, so bildet sich Brom- bezw. Chloräthylbenzamid zurück:

---

[24]) Gabriel u. Heymann, Ber. XXIII, 2497.



Nach diesen Versuchen über die Acidylderivate des Bromäthylamins und des β-Brompropylamins, prüften Gabriel und Elfeldt[25]) das Verhalten der Säurederivate des α-Brompropylamins. Anch hier erhielten sie aus der Benzoylverbindung ein Oxazolin nach folgender Gleichung:



μ-Phenylpentoxazolin, welches ähnliche Eigenschaften wie die bisher bekannten Oxazoline zeigt.

Eine Reihe weiterer Oxazoline und deren Salze hat dann Elfeldt[26]) dargestellt, indem er die Reste der m-Nitrobenzoësäure (NO_2 C_6H_4 . CO), der Phenylessigsäure ($C_6H_5CH_2CO$) und der Zimmtsäure ($C_6H_5CH:CH.CO$) in β- und γ-Brompropylamin und in β-Bromäthylamin einführte und die erhaltenen Amide mit Alkali kochte. Er gewann dabei:

(μ-)m-Nitrophenyloxazolin,
β-Methyl-(μ-)m-Nitrophenyloxazolin,
(μ-)m-Nitrophenylpentoxazolin,
(μ-)Benzyloxazolin,
β-Methyl-(μ-)Benzyloxazolin,
(μ) Benzylpentoxazolin,
(μ)-Cinnamenyloxazolin,
β-Methyl-(μ-)Cinnamenyloxazolin,
(μ-)Cinnamenylpentoxazolin.

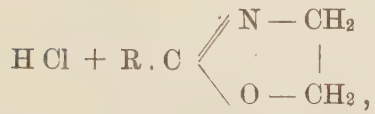
Alle diese Verbindungen zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Oxazoline:

den dem Chinolin ähnlichen Geruch,
den beissenden, brennenden Geschmack,
die Fähigkeit, mit Säuren schön krystallisierende Salze zu geben.

---

[25]) Ber. XXIV, 3213.
[26]) Ber. XXIV, 3218.

Letzthin haben Gabriel und Neumann[27]) eine neue Bildungsweise der Oxazoline gefunden, von der sie hofften, dass sie auch bei denjenigen Oxazolinen, welche einen aliphatischen Rest in μ-Stellung enthalten, befriedigende Ausbeuten geben würde. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

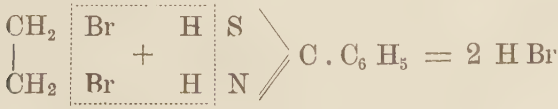


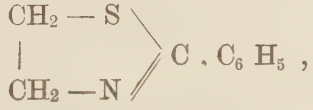
liefert aber ebenfalls die aromatischen μ-substituierten Basen in viel grösserer Menge als die entsprechenden Derivate der Fettreihe.

Im Folgenden habe ich es unternommen, die Reste der o- und p-Toluylsäure in verschiedene bromierte Amine einzuführen und die erhaltenen Acidylderivate des weiteren zu untersuchen.

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Toluylverbindungen der bromierten Amine erhielt ich schwefelhaltige Körper, die sich als Thiazoline kennzeichneten.

Es ist damit eine neue Darstellungsweise der Thiazoline gefunden, die wegen der guten Ausbeute, der Schnelligkeit und Leichtigkeit der Reaktion vor der älteren Methode den Vorzug verdient. Bisher wurden nämlich die Thiazoline nach Gabriel und Heymann[28]) durch längeres Sieden von Thiamiden und Alkylenhalogeniden erhalten:



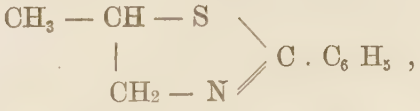


-Phenylthiazolin.

---

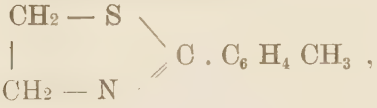
[27]) Ber. XXV, 2383.
[28]) Ber. XXIII, 157.

In analoger Weise wurde später[29]) aus Propylenbromid und Thiobenzamid das Methyl-(μ-)phenylthiazolin



und aus Aethylenbromid und o- bezw. p Toluylthiamid das

(μ-)o-Tolylthiazolin und
(μ-)p-Tolylthiazolin



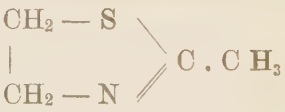
dargestellt.

Die Versuche, Thiamide der Fettreihe auf Alkylenhalogenide einwirken zu lassen, hatten keinen Erfolg. Das Methylthiazolin konnte auf diesem Wege aus dem Thiobenzamid nicht erhalten werden[30]).

Wohl aber gelangte Gabriel[31]) auf andere Weise zu dieser Verbindung.

V. Coblentz und S. Gabriel[32]) hatten nämlich eine Bildungsweise des μ-Phenylthiazolins beobachtet, welche darin bestand, dass sie Phosphorpentachlorid auf benzoyliertes Dithioäthylamin $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2S\text{-})_2$ wirken liessen. Gabriel brachte nunmehr statt der Benzoylverbindung das Derivat der Essigsäure mit Phosphorpentachlorid zusammen und vermochte aus dem Reaktionsgemisch das gewünschte

μ-Methylthiazolin



zu isolieren.

---

[29]) Gabriel u. Heymann, Ber. XXIV, 785.

[30]) Pinkus, (Inaug. Dissertation, Berlin 1893, Seite 21), ist es neuerdings doch gelungen, auch auf diesem Wege geringe Mengen Methylthiazolin zu gewinnen.

[30]) Ber. XXIV, 1117.

[31]) Ber. XXIV, 1122.

Experimenteller Teil.

I.

Die in der folgenden Arbeit beschriebenen Versuche, welche zu neuen Oxazolinen und im weiteren Verlauf zu einer neuen Bildungsweise der Thiazoline führen, sind auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel in Angriff genommen worden.

Zunächst wurde die Einwirkung von β-Bromäthylamin und β-Brompropylamin auf o- und p-Toluylchlorid untersucht.

β-Bromäthylaminbromhydrat.

CH_2 Br. CH_2 NH_2, H Br.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Gabriel [1]) aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid erhalten. Das zunächst entstandene Bromäthylphtalimid wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure gespalten unter Bildung von Bromäthylaminbromhydrat.

Die Spaltung des Bromäthylphtalimids verläuft glatter, wenn man zu der Bromwasserstoffsäure die Hälfte ihres Gewichtes Eisessig zufügt. Ich nahm auf 50 g Bromäthylphtalimid nur 50 g Bromwasserstoffsäure (d = 1,46) und 25 g. Eisessig. Das zu einem homogenen Brei durchgeschüttelte Gemisch wurde 3—4 Stunden im Einschlussrohr auf 180° erhitzt, der Rohrinhalt mit kaltem Wasser gut verrieben und nach längerem Stehen filtriert. Beim Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade bleibt das Bromäthylaminbromhydrat als fast weisse Masse zurück, die ohne weitere Reinigung zu den folgenden Versuchen in Anwendung gebracht werden konnte.

Die Ausbeute an rohem Bromäthylaminbromhydrat betrug 38 g, also etwa 94% der Theorie.

[1]) Ber. XX, 2224 u. XXI, 566.

β-Brompropylaminbromhydrat.

$$CH_3.CH\,Br.$$
$$|$$
$$CH_2\,NH_2,\,HBr.$$

Das β-Brompropylaminbromhydrat wurde nach den Angaben von Gabriel und Weiner [2]) aus dem Allylamin hergestellt. Sie hatten es erhalten, als sie Allylamin, mit Bromwasserstoffsäure übersättigt, auf dem Wasserbade eindampften; der Salzrückstand, eine äusserst hygroskopische Masse, wurde mit einem Ueberschuss (etwa dem vierfachen Volumen) rauchender Bromwasserstoffsäure zwei Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt gab beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine braune, krümelige Masse, die ebenfalls stark hygroskopisch war. Sie ist das β-Brompropylaminbromhydrat.

Analysiert wurde die Verbindung zuerst von Elfeldt [3]), der sie durch Umkrystallisation aus heissem Eisessig rein erhielt. Für die weiteren Untersuchungen genügt es jedoch auch hier, das rohe β-Brompropylaminbromhydrat in Anwendung zu bringen.

---

o- und p-Toluylchlorid.

$$C_6\,H_4\,CH_3\,.\,CO\,Cl.$$

Für die ersten Versuche wurden die zur Darstellung der Chloride nötigen Toluylsäuren durch Verseifen der Nitrile nach den Angaben von Cahn [4]) hergestellt. Cahn wendet zur Verseifung etwa das vierfache Volumen 75%iger Schwefelsäure an. Ich fand, dass man bei Anwendung einer minder konzentrierten Säure, etwa 70% H_2SO_4 enthaltend, die Ausbeute bedeutend verbessert, vermutlich, weil durch die stärkere Säure kleine Mengen der löslichen Sulfosäuren gebildet werden.

Die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Toluylsäuren wurden zur Reinigung destilliert. Beide Säuren sieden unzersetzt und zwar die p-Toluylsäure bei 266° (756,5 mm. Barometerstand) und die o-Toluylsäure bei 253—254° (748,5 mm. Barometerstand). Die Ueberführung in die Chloride mit Phosphorpentachlorid verläuft quantitativ. Das o-Toluylchlorid ging bei 213—215°, das p-Chlorid bei 223—225° über.

---

[2]) Ber. XXI, 2675.
[3]) Ber. XXIV, 3220.
[4]) Lieb. Ann. 240, 280.

Einwirkung von o-Toluylchlorid auf Bromäthylamin.

Das Produkt der Einwirkung der beiden Körper ist das

Bromäthyl-o-toluylamid.

$$\begin{array}{l} CH_2\ Br. \\ | \\ CH_2 . NH . CO . C_6 H_4 CH_3. \end{array}$$

Zu seiner Darstellung löst man ein Molekül (6,6g) Bromäthylaminbromhydrat in wenig Wasser, setzt zwei Moleküle (3,5 g) 70%igen Natriumhydrats (in etwa $^1/_3$ Normallösung) und ein Molekül (5 g) o-Toluylchlorid hinzu und schüttelt unter guter Kühlung mehrere Minuten tüchtig durch. Bald fällt ein weisses Produkt aus, das zuerst schmierig ist, nach weiterem Schütteln aber krystallinisch und spröde wird. Das Produkt wird scharf abgesaugt und zur Entfernung des etwa nicht in Reaktion getretenen Toluylchlorids mit Alkali verrieben. Die im Vacuum über Schwefelsäure gut getrocknete Substanz krystallisiert aus Ligroin in weissen, glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 70—71°. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

Die Analyse ergab stimmende Zahlen für das erwartete Toluylamid.

I. 0,2485 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 24°,0 und 762,5 mm Barometerstand;
II. 0,2320 g Substanz lieferten 0,1799 g AgBr.

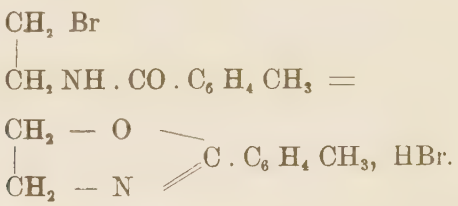
	Berechnet für: $C_{10}\ H_{12}\ N\ O\ Br$			Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	49,59	pCt.	—	— pCt.
H_{12}	12	4,96	„	—	—
N	14	5,79	„	5,83	—
Br	80	33,05	„	—	33,00
O	16	6,61	„	—	—
	442	100,00	pCt.		

Das Bromäthyl-o-toluylamid ist nicht sehr beständig. Nach längerem Stehen an der Luft beginnt es zu zerfliessen und sich in das Bromhydrat eines Oxazolins umzusetzen, nämlich des

Ortho-Tolyloxazolins

$$\begin{array}{l} CH_2 — O \\ | \qquad \diagdown \\ CH_2 — N \qquad \diagup \end{array} C . C_6 H_4 CH_3$$

Auf bequemere Weise gelangt man zu diesem Körper, wenn man das Bromäthyl-o-toluylamid schnell in heissem Wasser löst und Alkali im Ueberschuss hinzusetzt. Zunächst schmilzt das Toluylamid in dem heissen Wasser und geht dann in Lösung, wobei es sich im Sinne der folgenden Gleichung umlagert:



Das entstandene bromwasserstoffsaure Salz des Oxazolins wird dann durch das zugefügte Alkali zersetzt, die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat mit Aether entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein wasserhelles Oel zurück von chinolinartigem Geruch und beissendem Geschmack. Zur weiteren Reinigung wurde die Base destilliert. Sie ging bei 254—255° (755,5 mm Barometerstand) ohne Zersetzung über. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie.

Die Analysen zeigten stimmende Zahlen für das erwartete Oxazolin:

I. 0,1560g Substanz gaben 0,4247 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.
II. 0,2468 g Substanz lieferten 18,75 ccm N bei 21°,0 und 757,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{10}\ H_{11}\ N\ O$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	74,53 pCt.	74,25	— p. Ct.
H_{11}	11	6,83 „	7,06	— „
N	14	8,70 „	—	8,66 „
O	16	9,94 „	—	— „
	161	100,00 pCt.		

Das Oxazolin ist eine ausgesprochene Base und liefert eine Anzahl gut krystallisierender Salze. Das Pikrat und das Chloroplatinat wurden analysiert.

Das Pikrat, $C_{10}\ H_{11}\ N\ O,\ C_6\ H_3\ N_3\ O_7$, fällt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxazolins auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nädelchen, die bei 144—145° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,1732 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 23°,0 und 763,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$		
N	14,36 p. Ct.	14,79 pCt.

Das Chloroplatinat

$$(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$$

bildet ein orangefarbenes Krystallpulver. Es schmilzt unter Zersetzung bei 188—189°.

Analyse: 0,1843 g Substanz gaben 0,0492 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$		
Pt	26,54 p. Ct.	26,69 pCt.

Beim Kochen mit Säuren erleidet das o-Tolyloxazolin eine Zersetzung Je nachdem man die molekulare Menge oder einen Ueberschuss von Säure anwendet, erhält man verschiedene Verbindungen. Durch Eindampfen des o-Tolyloxazolins mit einer aequimolekularen Menge Bromwasserstoffsäure gelangt man zu dem

Bromwasserstoffsauren Amidoäthyl-o-toluylat,

indem das zunächst entstandene Bromhydrat des o-Tolyloxazolins ein Molekül Wasser aufnimmt:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \Big\rangle C . C_6H_4CH_3, HBr + H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO . C_6H_4CH_3 \\ | \\ CH_2NH_2, HBr. \end{array}$$

Bequemer erhält man dieses Salz. wenn man das Bromäthyl-o-toluylamid mit Wasser mehrere Male eindampft, bis der Geruch des Oxazolins vollständig verschwunden und der Geschmack statt des beissenden ein salziger geworden ist. Der hinterbliebene Syrup erstarrt beim Abkühlen bald zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man weisse, flache Tafeln vom Schmelzpunkt 155—156°. Dieselben sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Eine Brombestimmung ergab richtige Werte für die erwartete Verbindung.

Analyse: 0,2219 g Substanz lieferten 0,1625 g AgBr.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_{14}NO_2Br$		
Br	30,77 p. Ct.	31,16 pCt.

Die freie Base, das

Amidoäthyl-o-toluylat

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO . C_6 H_4 CH_3 \\ | \\ CH_2 \; NH_2 \end{array}$$

scheidet sich aus der wässrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes auf Zusatz von starker Natronlauge als ein farbloses Oel ab, das sich in Wasser ziemlich leicht löst. Die Lösung hat basische Eigenschaften. Das Amidoäthyl-o-toluylat bildet schön krystallisierende Salze, von denen ausser dem Bromhydrat noch das Pikrat analysiert wurde.

Das Pikrat, $C_{10} H_{13} NO_2 . C_6 H_3 N_3 O_7$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188°.

Analyse: 0,1746 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 25°,0 und 752,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{10} H_{13} NO_2, C_6 H_3 N_3 O_7$	
N	13,73 p. Ct.	13,86 pCt.

Durch Eindampfen des Oxazolins mit einer überschüssigen Menge Bromwasserstoffsäure gelangt man zurück zum Bromäthyl-o-toluylamid, dem Ausgangskörper für das Oxazolin. Die Reaktion muss also nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 - N \end{array} \diagdown\!\!\diagup C . C_6 H_4 CH_3 + H Br \; = \; \begin{array}{l} CH_2 \; Br \\ | \\ CH_2 . NH . CO . C_6 H_4 CH_3. \end{array}$$

Eine analoge Wirkung übt Chlorwasserstoffsäure aus. Man erhält das

Chloräthyl-o-toluylamid.

$$\begin{array}{l} CH_2 \; Cl. \\ | \\ CH_2 . NH . CO . C_6 H_4 CH_3. \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1,5 g o-Tolyloxazolin mit einem Ueberschuss rauchender Chlorwasserstoffsäure (d = 1,19) auf dem Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende, bald krystallinisch er-

starrende Syrup wurde mit kaltem Wasser verrieben. Ungelöst blieben 0,2 g eines weissen Pulvers. Dasselbe war in den üblichen Lösungsmitteln leicht-, in kaltem Ligroin schwerer löslich und krystallisiert daraus in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73°, jedoch in so spärlicher Ausbeute dass eine Halogenbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Der Körper ist chlorhaltig und, wie das Folgende zeigt, ohne Zweifel das Chloräthyl-o-toluylamid. Der Körper wurde nämlich schnell in heissem Wasser gelöst, und die Lösung nach sofortigem Alkalisieren mit Wasserdampt destilliert. Es ging eine Base über, von welcher das Pikrat dargestellt wurde. Dieses zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des pikrinsauren o-Tolyloxazolins (144—145°)

Einwirkung von o-Toluylchlorid auf β-Brompropylamin.

Bei der Einwirkung dieser beiden Körper erhält man zunächst das

β-Brompropyl-o-toluylamid.

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH\ Br \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_2\ NH\ CO\ C_6\ H_4\ CH_3. \end{array}$$

Die Reaktion verläuft ähnlich wie in der Aethylenreihe.

Aus einem Molekül (5 g) o-Toluylchlorid, zwei Molekülen (3,8 g) 70%igen Natriumhydrats und einem Molekül (7,1 g) β-Brompropylaminbromhydrat erhält man nach tüchtigem Umschütteln bei guter Kühlung einen spröden, weissen Körper, den man zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Toluylchlorids mit Alkali verreibt und dann mit kaltem Wasser gut auswäscht. Der im Vacuum getrocknete Körper schiesst aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen Nadeln an, die bei 85—86° unter vorangehendem Erweichen schmelzen. Die Ausbeute betrug 5,5 g = 68% der Theorie.

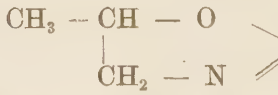
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2278 g Substanz lieferten 11,75 ccm N bei 20°,0 und 761,5 mm Barometerstand.
II. 0,2068 g Substanz gaben 0,1503 g AgBr.

	Berechnet für: $C_{11}H_{14}NOBr$.			Gefunden: I.		II.	
C_{11}	132	51,56	p. Ct.	—		—	p. Ct.
H_{14}	14	5,47	„	—		—	„
N	14	5,47	„	5,94		—	„
Br	80	31,25	„	—		30,93	„
O	16	6,25	„	—		—	„
	256	100,00	p. Ct.				

Durch Kochen der heissen wässrigen Lösung des Amids mit Alkali erhält man auch hier eine Base das

β-Methyl-(p-)o-Tolyloxazolin.



Zweckmässiger verfährt man zur Darstellung dieser Base auf folgende Weise:

Das β-Brompropyl-o-toluylamid wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge (einem Moleküle) alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade kurze Zeit gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, das man zur Reinigung mit Wasserdampf übertreibt.

Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Aethers fraktioniert. Man erhält ein wasserhelles Oel, das bei 257–258° (763 mm Barometerstand) unzersetzt siedet. Das Oel zeigt die bekannten Eigenschaften der Oxazoline. Die Ausbeute betrug etwa 65% der Theorie. Die Analysen ergaben stimmende Zahlen für das erwartete Oxazolin.

I. 0,3182 g Substanz lieferten 0,8830 g CO_2 und 0,2190 g H_2O.

II. 0,3430 g Substanz gaben 24,75 ccm N bei 22°,0 und 766,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{11}H_{13}NO$			Gefunden: I.		II.	
C_{11}	132	75,43	p. Ct.	75,68		—	p. Ct.
H_{13}	13	7,43	„	7,64		—	„
N	14	8,00	„	—		8,29	„
O	16	9,14	„	—		—	„
	175	100,00	p. Ct.				

Die Base liefert eine Anzahl gut krystallisierender Salze, von denen das Pikrat und das Chloroplatinat analysiert wurden.

Das Pikrat, $C_{11}\ H_{13}\ NO, C_6\ H_3\ N_3\ O_7$, fällt aus der salzsauren Lösung des Oxazolins auf Zusatz von Pikrinsäure in schönen, gelben Nadeln, die bei 128—129° zu einer rotgelben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,2208 g Substanz gaben 27,5 ccm N bei 23°,0 und 751,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}\ H_{13}\ NO, C_6\ H_3\ N_3\ O_7$	
N 13,86 pCt.	13,95 pCt.

Das Chloroplatinat,

$$(C_{11}\ H_{13}\ NO)_2\ H_2\ Pt\ Cl_6,$$

krystallisiert in orangefarbenen rhombischen Blättchen, die bei 180—181° unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,1673 g Substanz lieferten 0,0430 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}\ H_{13}\ NO)_2\ H_2\ Pt\ Cl_6$	
Pt 25,56 pCt.	25,70 pCt.

Das Bichromat bildet ein orangefarbenes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Gegen Säuren verhält sich dass β-Methyl-(p-)o-Tolyloxazolin wie das o-Tolyloxazolin.

Eindampfen mit einer aequimolekularen Menge Bromwasserstoffsäure liefert wiederum das Bromhydrat einer um ein Molekül Wasser reicheren Base, des

β-Amidopropyl-o-toluylates.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2\ NH_2}{\overset{|}{CH}} - O - CO\ .\ C_6\ H_4\ CH_3$$

Leichter erhält man dieses Salz durch mehrmaliges Eindampfen des β-Brompropyl-o-toluylamids mit Wasser. Der Rückstand, der den Geruch und den beissenden Geschmack des Oxazolins verloren hat und nun kühlend und salzig schmeckt, liefert nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°. Sie sind in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. Bei

der Analyse wurden aus 0,1739 g Substanz 0,1187 g Ag Br erhalten.

Berechnet für: $C_{11} H_{16} NO_2 Br$	Gefunden:
Br 29,19 pCt.	29,05 pCt.

Die freie Base fällt aus der wässrigen Lösung des Bromhydrats auf Zusatz von starker Natronlauge als ein farbloses Oel. Dasselbe ist in Wasser löslich. Die Base bildet eine Anzahl schön krystallisierender Salze, von denen ausser dem Bromhydrat noch das Pikrat zur Analyse gelangte

Das Pikrat, $C_{11} H_{15} NO_2 , C_6 H_3 N_3 O_7$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zu der wässrigen Lösung des Bromhydrats in gelben Blättchen, die bei 191—192° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,2611 g Substanz gaben 31,0 ccm N bei 26,°0 und 757,0 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{11} H_{15} NO_2 C_6 H_3 N_3 O_7$	Gefunden:
N 13,27 pCt	13,21 pCt.

Das Chloroplatinat bildet hellorangefarbene Blättchen, die bei 213—214° unter Zersetzung schmelzen.

Eindampfen des β-Methyl-o-tolyloxazolins mit überschüssiger konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (d = 1,19) führt zum

β-Chlorpropyl-o-toluylamid.

$$CH_3 CH Cl$$
$$|$$
$$CH_2 . NH . CO . C_6 H_4 CH_3.$$

2 g des Oxazolins wurden mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Es verblieb ein Syrup, der auch nach langem Stehen auf Eis nicht erstarrte. Beim Verreiben mit eiskaltem Wasser jedoch bildete sich ein weisses, krystallinisches Pulver. Dasselbe wurde aus Ligroin unkrystallisiert und schoss in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 84° an. Eine Halogenbestimmung lieferte folgende Zahlen:

Analyse:

0,2422 g Substanz gaben 0,1672 g Ag Cl.

Berechnet für: $C_{11} H_{14} NO Cl$	Gefunden:
Cl 16,78 pCt.	17,07 pCt.

Einwirkung von p-Toluylchlorid auf β-Bromäthylamin.

Die Reaktion verläuft ähnlich wie bei Anwendung von o-Toluylchlorid, nur viel weniger glatt. Sie führt zum

Bromäthyl-p-toluylamid.

$$\begin{array}{l} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,NH\,.\,CO\,.\,C_6\,H_4\,CH_3. \end{array}$$

Beim heftigen Durchschütteln der berechneten Mengen p-Toluylchlorid, Bromäthylaminbromhydrat und Natronlauge fiel nach etwa fünf Minuten eine schmierige Masse aus, die nur sehr langsam erstarrte und zur Reinigung öfters aus Benzol umkrystallisiert wurde. Schliesslich erhielt ich weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 128—129°.

Wie die folgenden Analysen zeigen, ist der Körper die erwartete Verbindung:

I. 0,2594 g Substanz gaben 13 ccm N bei 24,°0 und 764,2 mm Barometerstand.
II. 0,1907 g Substanz lieferten 0,1496 g Ag Br.

	Berechnet für: $C_{10}\,H_{12}\,N\,O\,Br$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	49,59 pCt.	—	— pCt
H_{12}	12	4,96	—	—
N	14	5,79	5,68	—
Br	80	33,05	—	33,38
O	16	6,61	—	—
	242	100,00 pCt.		

Das Bromäthyl-p-toluylamid ist nicht sehr beständig. Nach längerem Stehen verschmiert die Masse und wird in kaltem Wasser immer leichter löslich. Die Verbindung hat sich umgelagert in das Bromhydrat des entsprechenden Oxazolins, nämlich des

β-p-Tolyloxazolins.

$$\begin{array}{l} CH_2 - O \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CH_2 - N \qquad C\,.\,C_6\,H_4\,.\,CH_3. \end{array}$$

Bequemer erhält man diesen Körper, wenn man das Bromäthyl-p-toluylamid schnell in heissem Wasser löst und aus dem entstandenen Bromhydrat des Oxazolins die Base selbst mit Alkali in Freiheit setzt.

Aber auch nach diesem Verfahren lässt die Ausbeute an Oxazolin viel zu wünschen übrig. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass auch bei noch so schnellem Lösen des Amids ein Teil bereits ein Molekül Wasser addiert und das Amidoäthyltoluylat (s. u.) bildet. Ich versuchte, diesen unerwünschten Verlauf dadurch zu vermeiden, dass ich das Bromäthyl-p-toluylamid nicht erst in heissem Wasser löste, sondern sofort mit Natronlauge kochte und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf übertrieb. Es ging zunächst ein Oel über, welches in der Vorlage zu einem festen, weissen Körper erstarrte. Bei längerem Stehen des Destillats fiel ein weiterer Teil der Base in schönen, weissen Nadeln aus. Nach nochmaligem Abblasen mit Wasserdampf zeigte der Körper den Schmelzpunkt 66° und den Siedepunkt 264—265° (760,2 mm Barometerstand). Die Ausbeute war erheblich besser als vorher und betrug etwa 75% der Theorie.

Die Analysen gaben stimmende Zahlen für das erwartete Oxazolin:

I. 0,1853 g Substanz lieferten 0,5018 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.

II. 0,2376 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 26,°0 und 762,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	74,53 pCt.	73,85	— pCt.
H_{11}	11	6,83	7,17	—
N	14	8,70	—	8,77
O	16	9,94	—	—
	161	100,00 pCt.		

Von den Salzen der Base wurde das Pikrat und das Chloroplatinat näher untersucht.

Das Pikrat, $C_{10}H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 187—188° zeigen.

Analyse: 0,1880 g Substanz gaben 24,3 ccm N bei 26,°5 und 755,0 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$		Gefunden:
N	14,36 pCt.	14,30 pCt

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, bildet orangefarbene Nädelchen, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen

Analyse: 0,2107 g Substanz lieferten 0,0565 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}H_{11}NO)_2 H_2 PtCl_6$	
Pt 26,54 pCt.	26,81 pCt.

Gegen Säuren zeigt dieses Oxazolin das erwartete Verhalten. Durch Eindampfen mit einer molekularen Menge Bromwasserstoffsäure erhält man das Bromhydrat einer um ein Molekül Wasser reicheren Base, nämlich das

Amidoäthyl-p-toluylatbromhydrat

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO . C_6H_4 CH_3 \\ | \\ CH_2 \; NH_2 \; , \; H \; Br \; ; \end{array}$$

dasselbe Salz entsteht, wenn man Bromäthyl-p-toluylamid mehrmals mit Wasser eindampft. Der zurückbleibende Syrup erstarrt bald zu einer gelblichen Krystallmasse, die, aus Amylalkohol umkrystallisiert, flache rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 167° bildet. Sie sind in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. Eine Halogenbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2836 g Substanz lieferten 0,2070 g Ag Br.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{10} H_{14} NO_2 Br$	
Br	30,77 pCt.	31,06 pCt.

Die freie Base, das Amidoäthyl-p-toluylat, kann aus der wässrigen Lösung des Bromhydrats durch starke Natronlauge als farbloses Oel erhalten werden, das in Wasser löslich ist. Die Lösung zeigt basische Eigenschaften. Mit Säuren giebt sie schön krystallisierende Salze, von denen noch das Pikrat untersucht wurde.

Das Pikrat, $C_{10} H_{14} NO_2 , C_6 H_3 N_3 O_7$, krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 179—180° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,2086 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei 26,°0 und 761,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{14} NO_2 , C_6 H_3 N_3 O_7$	
N 13,73 pCt.	13,69 pCt.

Eindampfen des p-Tolyloxazolins mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure führt zurück zum Bromäthyl-p-toluylamid. Bei Anwendung von rauchender Chlowasserstoffsäure erhält man das

Chloräthyl-p-toluylamid

$$\begin{array}{l} CH_2\ Cl \\ | \\ CH_2\ .\ NH\ .\ CO\ .\ C_6\ H_4\ CH_3. \end{array}$$

2 g p Tolyloxazolin wurden mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (d = 1,19) auf dem Wasserbade eingedampft. Der in der Kälte krystallinisch erstarrende Rückstand wurde mit kaltem Wasser gut verrieben, wobei 0,16 g als weisses Pulver ungelöst zurückblieben. Diese wurden aus Ligroin umkrystallisiert und schossen in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 121—122° an. Bei der Umkrystallisation waren ähnliche Schwierigkeiten zu überwinden, wie schon beim Chloräthyl-o-toluylamid. Die Ausbeute war so gering, dass eine Analyse nicht gemacht werden konnte

Der Körper war chlorhaltig. Gelang es nun, aus ihm das p-Tolyloxazolin herzustellen und als solches zu identificieren, so war die obige Annahme, der Körper sei das Chloräthyl-p toluylamid, bewiesen.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz schnell in heissem Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat schieden sich nach sehr langem Stehen in äusserst geringer Menge feine, weisse Nädelchen aus, wohl das p-Tolyloxazolin. Bei der geringen Menge konnte es als solches jedoch nicht festgestellt werden. Wohl aber zeigte das hieraus bereitete Pikrat nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des pikrinsauren p-Tolyloxazolins (187—188°).

Einwirkung von Paratoluylchlorid auf β-Brompropylamin.

Bei der Einwirkung dieser beiden Körper entsteht das

β-Brompropyl-p-toluylamid.

$$\begin{array}{l} CH_3 — CH\ Br \\ \quad | \\ \quad CH_2\ .\ NH\ .\ CO\ .\ C_6\ H_4\ CH_3. \end{array}$$

Die Reaktion verläuft noch weniger glatt als die oben beschriebene von Paratoluylchlorid auf Bromäthylaminbromhydrat. Ein Molekül (5 g) p-Toluylchlorid, ein Molekül (7,1 g) β-Brompropylaminbromhydrat und 2 Moleküle Natriumhydrat in etwa $^1/_5$ Normal-Lösung wurden längere Zeit tüchtig durcheinander geschüttelt. Trotz

Eiskühlung und sehr anhaltenden Schüttelns gelang es nicht ein halbwegs festes Produkt zu erhalten. Die schmierige Masse (M), die zur Entfernung des etwa überschüssigen Chlorids mit Alkali verrieben war, wurde nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser zum Trocknen auf Thon gestrichen. Nach eintägigem Stehen im Luftpumpenexsiccator zeigte sich bereits eine Veränderung des Körpers. Die Masse war noch mehr verschmiert und löste sich nun fast ganz in kaltem Wasser. Offenbar hatte sich das Bromhydrat des β-Methyl-p-tolyloxazolins gebildet.

Beim Erwärmen des bromierten Amids in Ligroin ging zunächst ein kleiner Teil in Lösung; alsdann aber schmolz der Rest und schien nun in Ligroin unlöslich oder doch fast unlöslich geworden zu sein. Der in Lösung gegangene Teil (A) fiel beim Erkalten der Lösung in grossen weissen Nadeln aus, die in Wasser unlöslich waren. Der andere Teil (B) konnte aus siedendem Benzol in kleinen verfilzten Nädelchen erhalten werden, die sich in Wasser sehr leicht lösten.

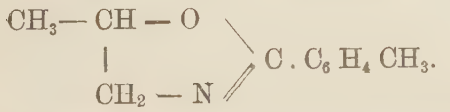
Der Körper A begann bei 74° zu schmelzen, wurde aber dann sofort wieder fest und schmolz nun erst bei 157—158°. Er besteht der Analyse nach aus β-Brompropyl-p-toluylamid.

Analyse: 0,2291 g Substanz gaben 11,25 ccm N bei 23,°0 und 759,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{11} H_{14} N O Br$	Gefunden;
N	5,47 pCt.	5,55 pCt.

Der Körper B schmilzt sofort fast genau bei 157—158°. Er ist leicht löslich in Wasser. Er scheint demnach das Bromhydrat des β-Methyl-p-tolyloxazolins zu sein, und wie die vorangehenden Beobachtungen zeigen, beim Erhitzen des Amids zu entstehen. Ein strenger, experimenteller Beweis konnte wegen der äusserst geringen Ausbeute leider nicht geführt werden.

β-Methyl-(μ-)p-tolyloxazolin.



Die Darstellung dieser Base aus dem β-Brompropyl-p-toluylamid geschieht auf die bereits mehrfach beschriebene Weise: Das rohe Amid (M) wird mit überschüssiger Natronlauge kurze Zeit gekocht und das ausgeschiedene Oel

mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wird die Base mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben fraktioniert. Sie geht unzersetzt bei 264—265° (754,0 mm Barometerstand) über. Die Ausbeute betrug nach mehreren Darstellungsversuchen etwa 60—70% der Theorie. Das β-Methyl-p-tolyloxazolin ist ein farbloses Oel und zeigt die Eigenschaften der bereits beschriebenen Oxazoline.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I 0,2188 g Substanz gaben 0,6055 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.

II. 0,2692 g Substanz gaben 19 ccm N bei 24,°5 und 763,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	75,43 pCt.	75,47	— pCt.
H_{13}	13	7,43	7,55	—
N	14	8,00	—	7,98
O	16	9,41	—	—
	175	100,00 pCt.		

Die Base giebt mit Säuren gut krystallisierende Salze. Das Pikrat und das Chloroplatinat wurden näher untersucht.

Das Pikrat, $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$, krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 182—183° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,2613 g Substanz gaben 32,5 ccm N bei 24,°5 und 757,0 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$		Gefunden:
N	13,86 pCt.	13,94 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}NO)_2, H_2PtCl_6$, krystallisiert in orangefarbenen flachen Blättchen, die bei 183—184° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: 0,2021 g Substanz gaben 0,0517 g Pt.

Berechnet für: $(C_{11}H_{13}NO)_2 H_2PtCl_6$		Gefunden:
Pt	25,56 pCt.	25,58 pCt.

Das Bichromat ist ein orangefarbenes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Bromwasserstoffsaures β-Amidopropyl-p-toluylat.

$$CH_3 . \underset{|}{CH} — O — CO . C_6 H_4 CH_3$$
$$CH_2 . NH_2 , H Br.$$

Es entsteht wie in der o-Reihe durch wiederholtes Eindampfen des β-Brompropyl-p-toluylamids mit Wasser, bis Geschmack und Geruch des Oxazolins verschwunden sind. Der Rückstand erstarrt nach sehr langem Stehen zu einer glasigen Masse. die nicht die geringste krystallinische Struktur zeigt Alle Versuche durch Umkrystallisation aus Ligroin, Benzol etc. den Körper krystallisiert zu erhalten, scheiterten. Er fiel beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen stets als weisse gallertartige Masse aus Auf eine Halogenbestimmung im bromwasserstoffsauren Salz musste demnach verzichtet werden.

Das freie β-Amidopropyl-p-toluylat erhält man wiederum auf Zusatz von starker Natronlauge zu einer wässrigen Lösung des Bromhydrats als farbloses Oel von basischen Eigenschaften. Es bildet mit Säuren eine Reihe schön krystallisierender Salze. Untersucht wurden von diesen das Pikrat und das Chloroplatinat.

Das Pikrat, $C_{11} H_{15} NO_2 , C_6 H_3 N_3 O_7$, entsteht aus der wässrigen Lösung des Bromhydrats auf Zusatz von Pikrinsäure. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 185—186° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,2624 g Substanz gaben 31,5 ccm N bei 25,°5 und 753 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden;
$C_{11} H_{15} NO_2 , C_6 H_3 N_3 O_7$		
N	13,27 pCt.	13,32 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{11} H_{15} NO_2)_2 H_2 Pt Cl_6$, konnte nach Herausnahme des Broms aus dem Bromhydrat durch Schütteln mit überschüssigem Ag Cl auf Zusatz von Platinchlorid als ein orangefarbenes Krystallpulver erhalten werden.

Analyse: 0,1480 g Substanz gaben 0,0360 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{11} H_{15} NO_2)_2 H_2 Pt Cl_6$		
Pt	24,40 pCt.	24,32 pCt.

β-Chlorpropyl-p-toluylamid

$$CH_3 \cdot CHCl$$
$$|$$
$$CH_2\ NH \cdot CO \cdot C_6H_4\ CH_3\ ,$$

wird durch Eindampfen des Methyl-p-tolyloxazolins mit überschüssiger konzentrierter Chlorwasserstoffsäure erhalten. Der bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrende Rückstand krystallisierte aus Ligroin in weissen Nädelchen, die bei 77—78° unter vorangehendem Erweichen schmelzen. Die Halogenbestimmung gab folgende Zahlen:

Analyse: 0,2031 g Substanz lieferten 0,1373 g Ag Cl.

	Berechnet für: $C_{11}H_{14}NOCl$	Gefunden:
Cl	16,78 pCt.	16,72 pCt.

II.

Versuche, von den Acidylderivaten bromierter Amine zu den Thiazolinen zu gelangen, sind bereits einmal, wenngleich ohne Erfolg, angestellt worden.

Als Gabriel und Heymann [5]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Brompropylbenzamid das β Methyl-p-phenyloxazolin erhielten, hofften sie bei Anwendung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat das analoge Thiazolin darstellen zu können. Diese Erwartung erfüllte sich aber nicht; das Kaliumsulfhydrat übte vielmehr die nämliche Wirkung aus wie das Kaliumhydrat. Sie erhielten wiederum das Oxazolin.

Ich liess nun Phosphorpentasulfid auf die Acidylderivate bromierter Amine einwirken. In der That erhielt ich nun bei geeigneten Reaktionsbedingungen die gewünschten Thiazoline, die offenbar aus den in erster Linie entstandenen Thiamiden hervorgegangen waren.

I. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf β-Brompropyl-o-toluylamid.

Eine grössere Anzahl von Versuchen ergab, dass die folgenden Mengenverhältnisse zu der relativ besten Ausbeute an Thiazolin führen:

5 g β Brompropyl o-toluylamid (ein Molekül) wurden mit 4,4 g Phosphorpentasulfid (ein Molekül) innig gemengt und im Oelbade zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Die in der Kälte zu einer braunen, glasigen Masse erstarrende Schmelze wurde mit Wasser aufgekocht und von dem geringen Rückstand abfiltriert. Nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge fiel aus dem Filtrat ein Oel aus, das zur ersten Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Aus dem Destillat liess sich das Oel mit Aether ausziehen und nach dem Verdunsten desselben fraktionieren. Es ging bei 284—285° (753,5 mm Barometerstand) unzersetzt über.

[5]) Ber. XXIII. 2499.

Das Oel ist schwefelhaltig und zeigt basische Eigenschaften. Der Geruch ist chinolinartig, aber doch verschieden von dem der Oxazoline, der Geschmack beissend und brennend. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analysen ergaben stimmende Zahlen für das erwartete

β-Methyl-(μ-)o-tolylthiazolin.

Analyse:

I. 0,2496 g Substanz lieferten 0,6333 g CO_2 und 0,1557 g H_2O.

II 0,1660 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 21°,5 und 759,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für: C_{11} H_{13} N S			Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	69,11	p. Ct.	69,20	— p. Ct.
H_{13}	13	6,81	„	6,93	— „
N	14	7,33	„	—	7,55 „
S	32	16,75	„	—	— „
	191	100,00	p. Ct.		

Die Base giebt schön krystallisierende Salze.

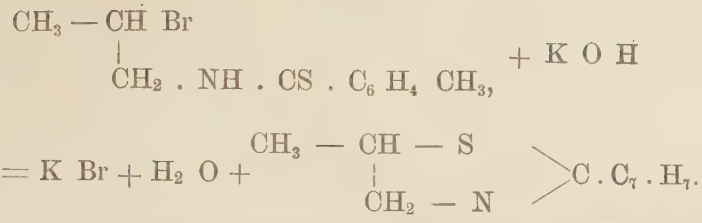
Das Pikrat, C_{11} H_{13} N S, C_6 H_3 N_3 O_7, bildet gelbe Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 135—136° schmelzen. Eine Schwefelbestimmung lieferte folgende Zahlen:

Analyse: 0,2210 g Substanz gaben 0,1245 g Ba SO_4.

Berechnet für: C_{11} H_{13} NS, C_6 H_3 N_3 O_7		Gefunden:
S	7,61 pCt.	7,75 pCt.

Nach den vorliegenden Analysen ist also der Körper zweifellos das β-Methyl-(μ-)o-tolylthiazolin. Die Reaktion ist dann offenbar so verlaufen, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das β-Brompropyl-o-toluylamid zunächst durch Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom das β-Brompropyl-o-tolylthiamid,

und aus diesem dann durch Alkali das Thiazolin gebildet hat:

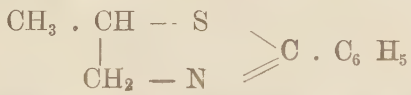


Das soeben beschriebene Thiazolin ist nach dem alten Verfahren noch nicht dargestellt worden. Ich habe deshalb

II. die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf β-Brompropylbenzamid

studiert, um zu sehen, ob sich dasselbe Thiazolin bilden würde, nämlich das

Methyl-β-phenylthiazolin



welches früher [6]) durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thiobenzamid erhalten worden ist.

Ich bereitete es zunächst nach den Angaben von Gabriel und Heymann:

20 g Propylenbromid und 2 g Thiobenzamid werden am Luftkühler längere Zeit im Sieden gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Bromwasserstoffentwicklung mehr stattfindet; sie ging ausserordentlich langsam vor sich und war nach mehr als zehnstündigem, ununterbrochenem Sieden noch nicht ganz beendet. Das unverarbeitete Propylenbromid wurde durch Abblasen mit Wasserdampf aus dem schwach angesäuerten Reaktionsprodukt entfernt, und die Base nach dem Alkalisieren durch Uebertreiben mit Wasserdampf gewonnen. Die Ausbeute war jedoch eine so geringe, dass ich mich mit der Darstellung des Pikrates begnügen musste.

Dagegen betrug die Ausbeute an Base nahe an 60% der Theorie, als ich nach Massgabe der unter I. gegebenen Vorschrift Phosphorpentasulfid auf β-Brompropylbenzamid wirken liess. Das Chloroplatinat der so erhaltenen Base, das hellorangefarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 179° bildet, wurde analysiert.

---

[6]) Gabriel und Heymann, Ber. XXIV, 783.

Analyse: 0,2393 g Substanz lieferten 0,0616 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}\ H_{11}\ SN)_2\ H_2\ Pt\ Cl_6$	
Pt 25,45 p. Ct.	25,74 p. Ct.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 156—157° zeigen. Das auf dem anderen Wege erhaltene Pikrat zeigte den Schmelzpunkt 154°.

Trotz der geringen Differenz in den Schmelzpunkten, die voraussichtlich bei öfterem Umkrystallisieren verschwunden wäre, lässt sich die Identität der beiden Körper als höchstwahrscheinlich hinstellen.

III. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf β-Brompropyl-p-toluylamid.

Die Darstellung des p-Tolylthiazolins ist der Bereitung der o-Base in allen Punkten gleich. Ich erhielt das

β-Methyl-(p-) p-tolylthiazolin

als ein geblich gefärbtes Oel, dass sich bei 294—295° (757,5 mm Barometerstand) unzersetzt destillieren liess.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2078 g Substanz gaben 0,5290 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.

II. 0,1847 g Substanz lieferten 12,75 ccm N bei 25°,0 und 762,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{11}\ H_{13}\ N\ S$			Gefunden: I.	II.	
C_{11}	132	69,11	p. Ct.	69,43	—	p. Ct
H_{13}	13	6,81	„	6,86	—	„
N	14	7,33	„	—	7,75	„
S	32	16,75	„	—	—	„
	191	100,00	p. Ct.			

Die Base giebt mit Säuren eine Reihe schön krystallisierender Salze. Das Pikrat und das Chloroplatinat wurden näher untersucht.

Das Pikrat, $C_{11} H_{13} N S . C_6 H_3 N_3 O_7$, bildet gelbe Nädelchen, die bei 140—141° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Eine Schwefelbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2192 g Substanz lieferten 0,1275 g $Ba SO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10} H_{13} N S, C_6 H_3 N_3 O_7$	
S 7,61 p. Ct.	7,99 p. Ct.

Das Chloroplatinat

$(C_{11} H_{13} N S)_2 H_2 Pt Cl_6$,

bildet ein orangefarbenes Krystallpulver, dass bei 175—176° unter Zersetzung schmilzt.

0,2420 g Substanz gaben 0,0596 g Pt.

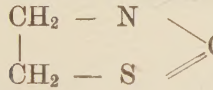
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10} H_{13} N S)_2 H_2 Pt Cl_6$	
Pt 24,52 p. Ct.	24,62 p. Ct.

Das Bichromat ist ein rotes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

IV. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bromäthyl-o-toluylamid und Bromäthyl-p-toluylamid.

Die Reaktionen verlaufen ebenso wie in der Propylenreihe und führen zu dem

o-Tolylthiazolin und p-Tolylthiazolin.



Beide Körper sind bereits von Gabriel und Heymann [7]) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf o- und auf p-Toluylthiamid dargestellt worden.

Ich erhielt das o-Tolylthiazolin als ein schwach gefärbtes Oel, das sich bei 281—282° (760,5 mm Barometerstand) unzersetzt destillieren liess. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit den Angaben von Gabriel und Heymann, die das o-Tolylthiazolin nicht unzersetzt destillieren konnten. Wahrscheinlich haben sie ein weniger reines Präparat in Händen gehabt.

---

[7]) Ber. XXIV, 786.

Zur Bestätigung der Annahme, dass sich das o-Tolylthiazolin gebildet habe, wurde das Pikrat und das Chloroplatinat analysiert.

Das Pikrat, $C_{10}H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe Nadeln, die bei 131—132° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Eine Schwefelbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,2127 g Substanz gaben 0,1243 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{11}NS, C_6H_3N_3O_7$	
S 7,88 p. Ct.	8,03 p. Ct.

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes Krystallpulver, das bei 199° unter Zersetzung schmilzt.

0,2028 g Substanz gaben 0,0520 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$	
Pt 25,42 p. Ct.	25,64 p. Ct.

Das p-Tolylthiazolin erhielt ich als festen weissen Körper vom Schmelzpunkt 80°. Im übrigen zeigte er alle Eigenschaften, wie sie ihm Gabriel und Heymann zuschreiben.

Die sich bei dieser neuen Darstellungsweise der Thiazoline wahrscheinlich intermediär bildenden Thiamide habe ich auf keine Weise isolieren können. Alle Versuche, aus der Schmelze das Thiamid durch wasserfreie Lösungsmittel herauszunehmen, misslangen. Die Menge des Gelösten war allemal so gering, dass eine weitere Untersuchung nicht angängig war.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit ist im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Frühling des Jahres 1892 unter den Augen des unvergesslichen A. W. von Hofmann begonnen und im Sommersemester desselben Jahres zu Ende geführt worden.

Es ist mir eine heilige Pflicht, den Manen des grossen Forschers hier den Tribut der Verehrung und Dankbarkeit zu entrichten.

Auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel, unter dessen Leitung diese Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir hat angedeihen lassen, meinen herzlichsten Dank aus.

THESEN.

I.

Die Einführung eines Staatsexamens für Chemiker ist wünschenswert.

II.

Das Gesetz der gleichen Atomwärme von Dulong und Petit ist das sicherste Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte fester Elemente.

III.

Die Bestimmungen der Reichs-Gewerbeordnung, betreffend die Anlagen derjenigen gewerblichen Betriebe, welche einer besonderen Genehmigung bedürfen, müssen zu Gunsten gewisser chemischer Betriebe modificiert werden.

VITA.

Natus sum, Alfredus Salomon, Tiegenhofensis, die V mensis Maii a. h. s. LXX patre Isaaco, quem praematura morte mihi ereptum valde lugeo, matre Emma e gente Engel. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum elementis imbutus in schola urbis patriae meae, ab anno MDCCCLXXX usque ad annum MDCCCLXXXVIII Berolini „Falkrealgymnasium", quod vocatur, frequentavi, quo anno maturitatis testimonium adeptus civibus Universitatis Fredericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum ibique per novem semestria studiis me dedi rerum naturalium et philosophiae.

Exercitationibus virorum praeclarissimorum de Hofmann (†), Liebermann, Rammelsberg, Rüdorff interfui.

Praeceptores doctissimi mihi fuerunt:

Dilthey, Gabriel, Herzfeldt, de Hofmann (†), Kundt, Liebermann, Paalzow, Paulsen, Rammelsberg, Rüdorff, Schwendener Simmel, Tiemann, Wichelhaus, Will.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.